

## ФАЗА $\text{CuCrS}_2$ В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ УАКИТ (ПАВ), БУРЯТИЯ: ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Шарыгин В.В.

*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск  
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск  
Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
sharygin@igm.nsc.ru*

Метеорит Уакит был найден летом 2016 года при золотодобывающих работах на террасе ручья Мухтунный в 4 км от поселка Уакит (Баунтовский Эвенкийский район, Республика Бурятия). Метеорит был зарегистрирован в Международном Метеоритном обществе 28 июня 2017 года под названием Уакит (Uakit). Камасит является главным минералом метеорита (>98 об.%), остальные минералы представлены во второстепенных и аксессуарных количествах (шрейберзит, троилит, добреелит и др.). Для него также характерно присутствие крупных (до 1 см) сульфидных нодулей добреелит-троилитового состава. Появление магнетита, сидерита, пентландита, хизлевудита, тетратэнита и аварунита-никеля, а также гётита, акагенита, гипса и водного Fe-фосфата, по-видимому, следует относить к различным этапам преобразования метеорита в земных условиях. В целом, по структурным и геохимическим характеристикам метеорит Уакит относится к группе ПАВ, при этом для него выявляется тенденция к подгруппе ПА [Рипп и др., 2017]. В отличие от других метеоритов ПАВ [Axon et al., 1981], метеорит Уакит

характеризуется широким набором экзотических аксессуарных минералов: карлсбергит  $\text{CrN}$ , сфалерит  $\text{ZnS}$ , никельфосфид  $(\text{Ni,Fe})_3\text{P}$ , фаза VN (уакитит), калининит  $(\text{Zn,Fe})\text{Cr}_2\text{S}_4$  и когенит  $\text{Fe}_3\text{C}$  [Рипп и др., 2017; Ласточкин и др., 2017], которые относятся к первичному парагенезису.

Продолжающиеся исследования метеорита способствовали обнаружению еще одной экзотической фазы,  $\text{CuCrS}_2$ . Эта фаза была выявлена в фосфид-сульфидных включениях в камасите (размер - до 60  $\mu\text{m}$ ). На данный момент обнаружено три включения с  $\text{CuCrS}_2$ , и они содержат добреелит, троилит, шрейберзит, иногда карлсбергит, камасит и VN (Рис. 1).

В этих обособлениях отсутствуют какие-либо признаки вторичных изменений (появление магнетита и т.д.) и они имеют специфический облик, поскольку добреелит и троилит не образуют полосчатую структуру, характерную для большинства включений добреелит-троилитового состава в данном метеорите. Взаимоотношение минералов выявляет, что фаза  $\text{CuCrS}_2$  кристаллизовалась позже шрейберзита и троилита, но раньше добреелита (Рис. 1, 2).

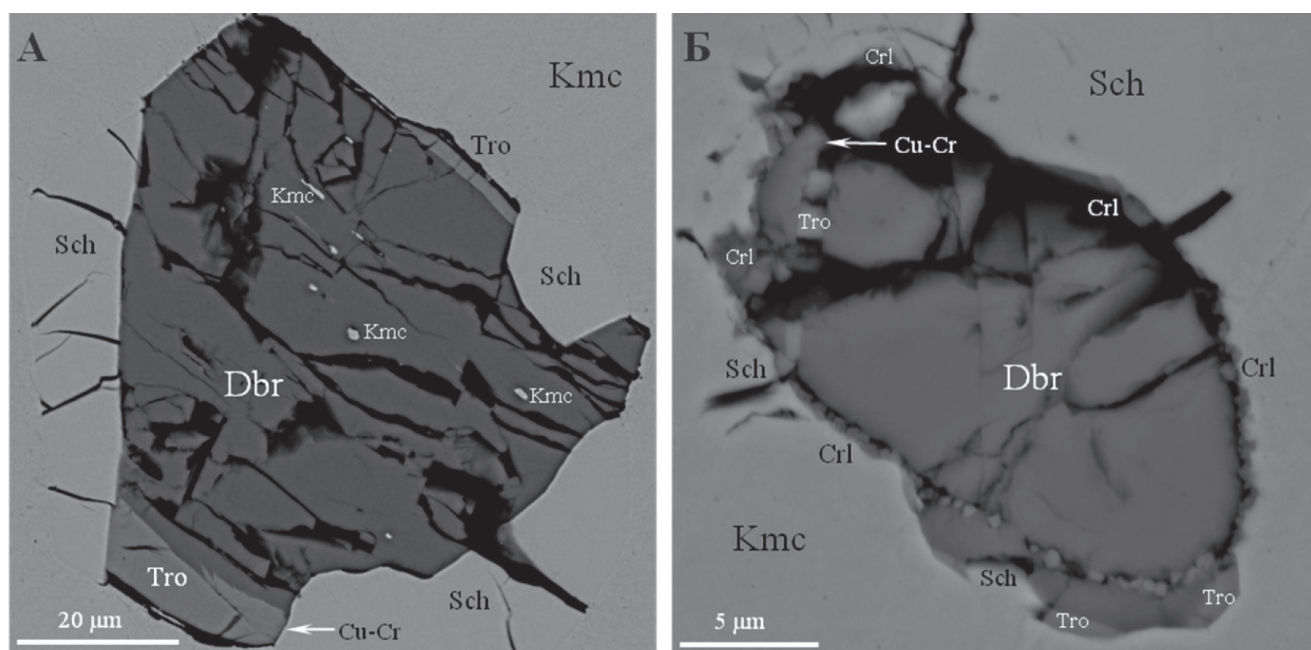


Рис. 1. BSE-фотографии фосфид-сульфидных включений в камасите метеорита Уакит. Символы: Kmc – камасит; Sch – шрейберзит; Dbr – добреелит; Tro – троилит; CrI – карлсбергит; Cu-Cr –  $\text{CuCrS}_2$

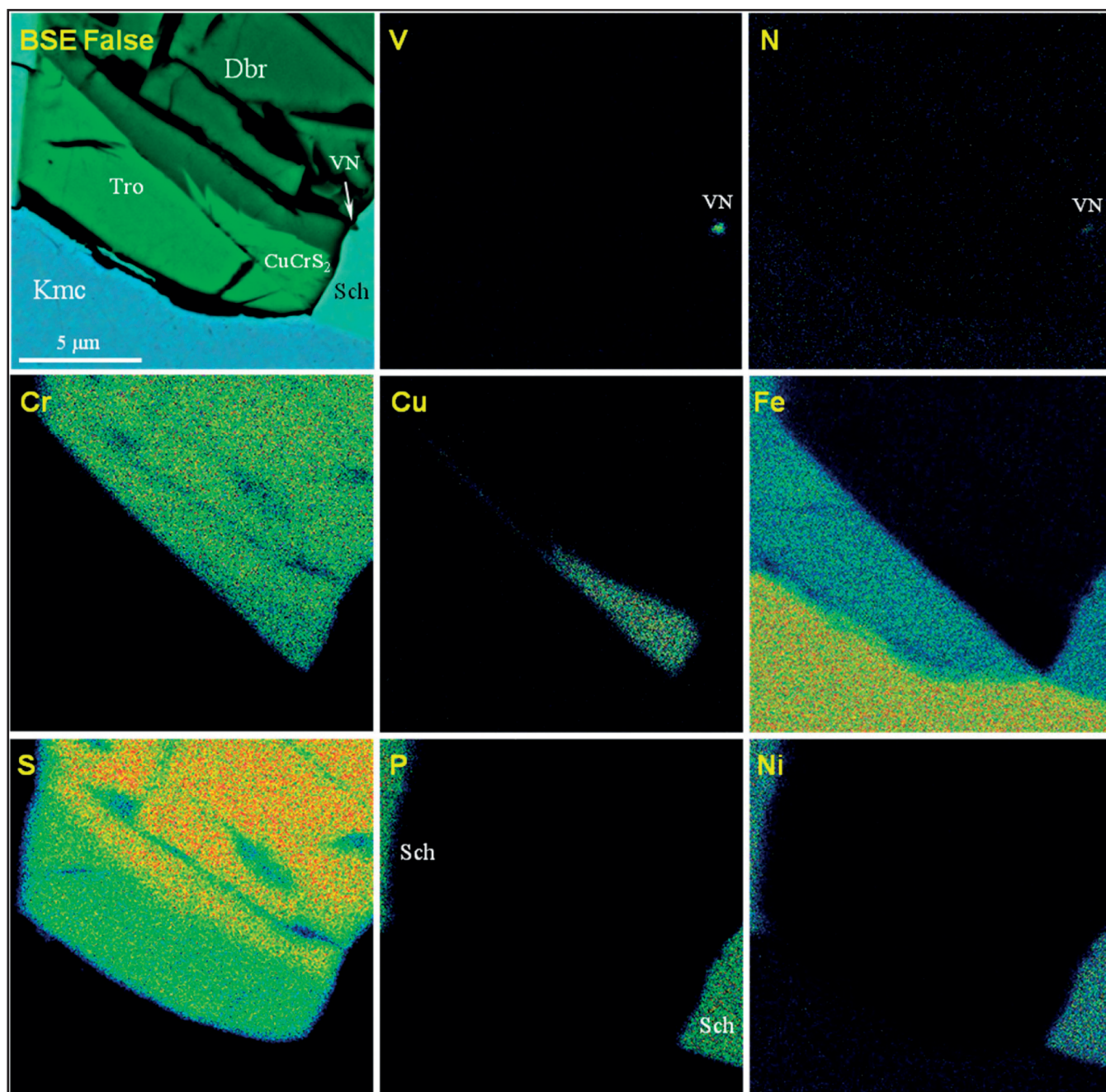


Рис. 2. Элементные карты для фрагмента фосфид-сульфидного включения в камасите (см. Рис. 1А), метеорит Уакит

В отличие от природных условий, соединение  $\text{CuCrS}_2$  уже давно известно в материаловедении и обладает широким спектром полезных свойств, перспективных для электроники (антиферромагнетик, полупроводник, суперионный проводник) [Абрамова и др., 2004; Almkhametov et al., 2003 и др.]. Впервые это соединение было синтезировано в 50-е годы прошлого столетия [Hahn, De Lorent, 1954]. С тех пор достаточно хорошо изучены кристаллическая структура этой синтетической фазы и ее свойства, изменяющиеся при температуре [Варнек и др., 2009; Васильева и др., 2009; Селиванова и др., 2015; Abramova et al., 2010; Almkhametov et al., 2003; Engelsman et al., 1973; Fitzgerald, Al Mukhtar, 1980; Nogard et al.,

1979; Tsujii, Kitazawa, 2007]. При комнатной температуре соединение  $\text{CuCrS}_2$  имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку (федоровская группа симметрии  $R3m$ ,  $a \approx 3.48 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 18.70 \text{ \AA}$ ) [Абрамова и др., 2004; Engelsman et al., 1973; Nogard et al., 1979]. Оно относится к широкому семейству тригональных соединений, объединяющих как сульфиды и селениды, так и оксиды. В структурах дисульфидов  $\text{Me}^+\text{CrS}_2$  ( $\text{Me}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) присутствуют тройные слои S-Cr-S, между которыми располагаются одновалентные ионы [Ushakov et al., 2013]. В решетке  $\text{CuCrS}_2$  атомы Cr занимают октаэдрические позиции, а атомы Cu – тетраэдрические позиции [Engelsman et al., 1973; Nogard et al., 1979]. При этом половина

Таблица 1. Химический состав (EDS-WDS, мас.%) минералов из фосфид-сульфидного включения, метеорит Уакит (Рис. 1А, 2)

Фаза	<i>n</i>	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cr	Mn	S	P	Сумма	Формула
Sch	5	54.83	29.48	0.12			0.24			15.33	100.01	$\text{Fe}_{1.98}\text{Ni}_{1.01}\text{Cr}_{0.01}\text{P}_{1.00}$
Dbr	6	19.46	0.00	0.00	0.00	0.20	35.66	0.19	44.47		99.97	$\text{Fe}_{1.00}\text{Zn}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Cr}_{1.98}\text{S}_{4.00}$
Tro	4	62.71	0.11	0.00	0.00	0.00	0.80		36.60		100.22	$\text{Fe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_{1.00}$
$\text{CuCrS}_2$	6	2.75	0.00	0.00	33.47	0.00	28.02	0.00	35.72		99.96	$\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.97}\text{S}_{2.00}$

тетраэдров вакантна, что обеспечивает структурную неупорядоченность и подвижность катионов Cu при высоких температурах. Структурный фазовый переход порядок-беспорядок происходит при  $\approx 670^\circ\text{K}$ , при этом соединение проявляет суперионные свойства [Almukhametov et al., 2003]. При низких температурах ( $\leq 110^\circ\text{K}$ ) дисульфид хрома и меди представляет собой смесь двух электронных фаз  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$  и  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$  [Абрамова и др., 2004]. Обзор всех данных показывает, что при комнатной температуре это соединение стабильно в форме упорядоченной фазы  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$ .

Химический состав фазы  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$  в метеорите Уакит был определен на сканирующем микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd.) с энергодисперсионным спектрометром (EDS, система микроанализа INCA Energy-450 XMax-80, ИГМ СО РАН, Новосибирск). Условия EDS-анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 1.5 нА, время набора спектров 20 с. Анализ сопутствующих минералов был выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 (ИГМ СО РАН) в режиме волновой дисперсии (WDS).

По химическому составу природный Cu-Cr сульфид из метеорита Уакит немного отличается от идеального  $\text{CuCrS}_2$  более низкими концентрациями Cu и Cr при постоянной примеси Fe (Таб. 1). Вполне возможно, что Fe изоморфно входит как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции. Близость составов природной и синтетических фаз, а также структурные данные для синтетики, дают основания предполагать, что фаза из метеорита Уакит также является тригональной  $\text{CuCrS}_2$  ( $R\bar{3}m$  или  $R\bar{3}m$ ,  $Z=3$ ), а не Cu-тиошпинелью, купрокалининитом  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ .

Следует отметить, что ранее в энстатитовом ахондрите Norton County был обнаружен Na-аналог  $\text{CuCrS}_2$ , козуэллсилверит  $\text{NaCrS}_2$  ( $R\bar{3}m$ ,  $Z=3$ ,  $a = 3.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.5 \text{ \AA}$ ) [Okada, Keil, 1982]. Впоследствии этот минерал был обнаружен еще в четырех энстатитовых хондритах. Таким образом, фаза состава  $\text{CuCrS}_2$  из метеорита Уакит является новым потенциальным

минералом для метеоритов. В структурном плане этот новый минерал, скорее всего, следует относить к группе козуэллсилверита, которая также близка к группе делафоссита (делафоссит  $\text{CuFeO}_2$ , макконелит  $\text{CuCrO}_2$ ). Однако выяснение структурных особенностей природной фазы  $\text{CuCrS}_2$  требует более детальных исследований.

Условия кристаллизации фазы состава  $\text{CuCrS}_2$  в метеоритах пока трудно объяснить. Ранее в метеорите Уакит была обнаружена самородная медь, в одном из включений добреелит-троилитового состава [Рипп и др., 2017]. В малых количествах медь может присутствовать в тиошпинелях (добреелит, калининит) и в троилите. Валовый состав метеорита и камасита указывает на концентрации Cu в интервале 144–294 ppm [Рипп и др., 2017]. Все это свидетельствует о том, что большинство меди концентрируется в сульфидной (+фосфид) жидкости после ее отделения от металлического расплава. Разные формы концентрирования меди, по-видимому, связаны с локальными условиями кристаллизации и охлаждения в пределах конкретных сульфидных включений. Учитывая взаимоотношения фаз в изученных включениях с  $\text{CuCrS}_2$  (Рис. 1), можно предполагать достаточно медленные условия охлаждения, в результате чего сначала образовались шрейберзит и троилит, а затем фаза  $\text{CuCrS}_2$  и добреелит. Согласно диаграмме Fe-Ni-S троилит начинает кристаллизоваться из сульфидной жидкости при  $T < 1000^\circ\text{C}$ . В пределах системы Cu-Cr-S [Шабунина, Аминов, 1994] фаза  $\text{CuCrS}_2$  ( $\pm$  другие фазы) может находиться в ассоциации с сульфидной жидкостью в интервале температур 1363–790°C, однако ее массовая кристаллизация начинается при температурах 1060–790°C, когда доля сульфидного расплава становится незначительной.

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (постановление № 211 Правительства Российской Федерации).*



## ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова Г.М., Воротинов А.М., Петраковский Г.А., Киселев Н.И., Великанов Д.А., Бовина А.Ф., Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Электронный переход в интеркалированном дисульфиде  $\text{CuCrS}_2$  // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 12. С. 2151-2154.
2. Варнек В.А., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Петров С.А. Мессбауэровские спектры сульфидов  $\text{CuCrS}_2$ , допированных железом // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 365-368.
3. Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. Фазовые превращения  $\text{CuCrS}_2$ : структурное и химическое исследование // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 302-310.
4. Ласточкин Е.И., Рипп Г.С., Избродин И.А., Хромова Е.А., Шарыгин В.В. Минеральный состав метеорита Уакит (Республика Бурятия) // Материалы IV Всероссийской молодежной конференции. 2017. Улан-Удэ, ГИН СО РАН. С. 146-148.
5. Рипп Г.С., Шарыгин В.В., Избродин И.А., Рагозин А.Л., Хромова Е.А. Минералогия и геохимия железного метеорита Уакит (ПАВ), Бурятия // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». 2017. Санкт-Петербург. Т. 2. С. 311-313.
6. Селиванова А.В., Соколов В.В., Колесов Б.А. КР спектральное исследование кристаллов  $\text{CuCrS}_2$  в области температур 5-300 К // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 5. С. 931-936.
7. Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г. Взаимодействия в системе Cu-Cr-S // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. С. 1505-1509.
8. Abramova G.M., Petrakovskiy G.A., Vtyurin A.N., E. Rasch J.C., Krylov A.S., Gerasimova J.V., Velikanov D.A., Boehm V.M., Sokolov V. Anomalous Raman phenomenon of  $\text{CuCrS}_2$  // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. P. 1775-1778.
9. Almukhametov R.F., Yakshibayev R.A., Gabitov E.V., Abdullin A.R., Kutusheva R.M. Structural properties and ionic conductivities of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  solid solutions // Physica Status Solidi B. 2003. V. 236. P. 29-33.
10. Axon H.J., Kinder J., Haworth C.W., Horsfield J.W. Carlsbergite,  $\text{CrN}$ , in troilite,  $\text{FeS}$ , of the Sikhote Alin meteoritic iron // Mineral. Mag. 1981. V. 44. P. 107-109.
11. Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F., van Laar B. Crystal structures and magnetic structures of some metal(I) chromium(III) sulfides and selenides // Journal of Solid State Chemistry. 1973. V. 6. P. 574-582.
12. Fitzgerald A.G., Al Mukhtar J.H. An electron microscope study of copper chromium sulphide ( $\text{CuCrS}_2$ ) crystals // Physica Status Solidi A. 1980. V. 59. P. 233-239.
13. Hahn H., De Lorent C. Über ternäre chalkogenide des chroms mit einwertigem kupfer und silber // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1957. V. 290. P. 68-81.
14. Nagard N.L., Collin G., Gorochoff M.O. Etude structurale et propriétés physiques de  $\text{CuCrS}_2$  // Materials Research Bulletin. 1979. V. 14. P. 1411-1417.
15. Okada A., Keil K. Caswellsilverite,  $\text{NaCrS}_2$ : a new mineral in the Norton County enstatite achondrite // American Mineralogist. 1982. V. 67. P. 132-136.
16. Tsujii N., Kitazawa H. Substitution effect on the two-dimensional triangular-lattice system  $\text{CuCrS}_2$  // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. V.19. 145245.
17. Ushakov V., Kukusta D.A., Yaresko A.N., Khomskii D.I. Magnetism of layered chromium sulfides  $\text{MCrS}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{and Au}$ ): A first-principles study. Physical Review B. 2013. V. 87. 014418.